PHOTO-SETTING RESINCOMPOSITION

Patent Number:

JP4091118

Publication date:

1992-03-24

Inventor(s):

OHASHI YOSHINOBU; others: 02

111 5 8 5005

Applicant(s):

YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE; others: 01

Requested Patent:

□ JP4091118

Application Number: JP19900207917 19900806

Priority Number(s):

IPC Classification:

C08G59/18; C08L63/00; G03F7/028;

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE:To obtain the subject composition, containing a specific amount of a cationic photopolymerization initiator in an epoxy resin with hardly any contents of alkali ions and chloride ions extracted with water and useful for protecting photosensors and bonding the photosensors to transparent protective materials.

CONSTITUTION: The objective composition containing 0.1-10 pts.wt. cationic photopolymerization initiator (e.g. an aromatic diazonium salt preferably freed of alkali ions such as Na<+> or K<+>) in 100 pts.wt. epoxy resin. The aforementioned composition has <=4ppm content of alkali ions extracted with water and <=100ppm content of chloride ions extracted with water.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

◎公開特許公報(A) 平4-91118

庁内整理番号 識別記号 ®Int. Cl. 5 8416-4 J C 08 G 59/18 NLE 8416-4 J 9019-2H NKK 08 L 63/00 G 03 F 7/028 9019-2H 7/032 501

匈公開 平成 4年(1992) 3月24日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

60発明の名称 光硬化性樹脂組成物

②特 頤 平2-207917

②出 願 平2(1990)8月6日

 ⑩発 明 者
 大 橋
 義 暢
 神奈川県平塚市達上ケ丘 4 - 50

 ⑩発 明 者
 武 山
 秀 一
 神奈川県平塚市南原 1 - 28 - 1

②発 明 者 宮 口 耀 一 郎 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

⑪出 願 人 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号⑪出 願 人 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号

個代 理 人 弁理士 渡辺 望稔 外1名

明 紐 書

3. 発明の詳細な説明

1. 発明の名称

光硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

(1) エポキシ樹脂100重量部に対し、カチオン性光重合開始剤0.1~10重量部を含有する樹脂組成物であって、水抽出されるアルカリイオン量が4ppm以下、水抽出される塩素イオン量が100ppm以下であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

(2) 請求項1 に記載の光硬化性樹脂組成物からなり、光センサーの保護用および/または光センサーと透明保護材との接着用に用いられることを特徴とする光硬化性樹脂組成物。

<産業上の利用分野>

本発明は、紫外線等の活性エネルギー線の照射によって硬化し、接着剤、コーティング剤等として用いられ、密着性、耐水性、耐湿性に優れる硬化物を与える樹脂組成物に関する。 該樹脂組成物は、特に、光センサーの保護、光センサーと透明保護材との接着、センサーアレイと透明保護材との接着、センサーアレイと透明保護材との接着、発光素子の保護等の用途に有効に用いられる。

く従来の技術>

近年、紫外線の照射によって硬化する樹脂組成物が、接着剤、コーティング剤等として各種の分野で用いられるようになってきている。このような光硬化性樹脂組成物のひとつとして、光硬化性エポキシ樹脂組成物が知られている(例えば特開平 2 - 1 1 3 0 2 2 号公報、

特開平1-149848号公報等)。

光硬化性エポキシ樹脂組成物は、硬化の際に加熱が不要で、発熱することもなく、その硬化物は透明で適度な硬さであるので、光センサー等の電子材料の保護材料として、あるいは光センサー等とその透明保護材とを接着させるための接着剤としても使用されている。

ところが、光硬化性エポキシ樹脂組成物の硬化物(以下、樹脂硬化物ということがある)が高湿状態にさらされると、エポキシ樹脂由来の塩素イオン、カチオン性光重合開始剤由来のアルカリイオン、ファ素イオンが多量に水抽出されてきて、そのために、光硬化性エポキシ樹脂組成物を使用した電子材料では、高温報性の電子材料を得ることが困難であった。

<発明が解決しようとする課題>

本発明は、光硬化性エポキシ樹脂組成物を電子材料の用途に用いた場合の問題点を解決しよ

該光硬化性樹脂組成物は、光センサーの保護用および/または光センサーと透明保護材との接着用に用いるとよい。

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、該樹脂組成物から水抽出されるアルカリイオン(Na・、K・等のアルカリ金属イオンを指す)量が4ppm以下、同じく水抽出される塩素イオン量が100ppm以下のものである。 これらは、樹脂硬化物から水抽出されるアルカリイオン量や塩素イオン量を間接的に規定するものである。

本発明において、アルカリイオン量、塩素イオン量は、下記の方法で測定されたものと定義される。

すなわち、その方法は、樹脂組成物 0 . 5 gをテフロン容器にとり、超純水 1 0 m 2 を入れ、 1 6 0 C 、 5 時間の水抽出を行ない、抽出水をイオンクロマトグラフィーで分析し、抽出イオン量を測定し、その測定値を、樹脂組成物

うとするものであって、 樹脂硬化物から水抽出されるイオンの量が少なく、 従って、 電子材料関係の用途に用いた場合に高信頼性の製品を提供できる光硬化性樹脂組成物の提供を目的とする。

く課題を解決するための手段>

本発明者等は、光硬化性エボキシ樹脂組成物を使用した電子材料の高湿状態における腐食理象の原因について研究を行ない、その結果、樹脂組成物中における原因物質(アルカリイオン、塩素イオン等)の含有許容範囲を確認し、本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、エポキシ樹脂100重量がに対し、カチオン性光度合開始剤0.1~10重量部を含有する樹脂組成物であって、水油出されるアルカリイオン量が4ppm以下、水油出される塩素イオン量が100ppm以下であることを特徴とする光硬化性樹脂組成物を提供するものである。

重量に対する割合(単位: p p m) に換算するのである。

本発明の樹脂組成物中に含有されるNa・、K・等のアルカリイオンは、主に、後述する。 またに 出来する。 またに 出来する。 またに が出 組成物中のアルカカイン は 出 超版が中のアルカイン 最大な が 4 ppm 超 だ ると 数 樹脂 超 成 物 中の な は 樹脂 超 成 物 中の な は 樹脂 超 成 物 中の な は 樹脂 が る は 状態に さ る。 使用した 電子材料等 が 高 湿 状態に する。

次に、本発明の光硬化性樹脂組成物の構成成分について説明する。

本発明に用いるエポキシ樹脂は、エポキシ樹脂であれば、いずれでもよい。

エポキシ樹脂としては、例えば、ピスフェノールA、ピスフェノールF等とエピクロール ヒドリンを反応させて得られるピスフェノール A型エポキシ樹脂、ピスフェノールF型エポキ シ樹脂等や、これらに水添したエポキシ樹脂、 脂項式エボキシ樹脂、グリシジルエステル型エボキシ樹脂、ノボラック型エボキシ樹脂、ウレタン変性エボキシ樹脂、カンタンが性エボキシ樹脂、ボリンスキシ化した含窒素エポキシ樹脂、ポリブメギャシ化した含窒素エポキシ樹脂、ボリブメギャシ樹脂等があげられるが、これらに限定されるものではない。

また、エポキシ樹脂は、一種類のみでも、二種類以上を併用してもよい。

ところで、エボキシ樹脂のうち、脂環式エボキシ樹脂は、加水分解性塩素はほとんど含んでいないので、脂環式エボキシ樹脂を用いれて、水抽出塩素イオンは問題にならないが、硬化をの密着性がやや劣る。 ビスフェノール F型エボキシ樹脂、ビスフェノール F型エボキシ樹脂、ノボラック型エボキシ樹脂は、硬化を含んでいるので、高湿下では塩素イオンが水油出される。 従って、脂環式エボキシ樹脂と、

物をいう。

これらの光重合開始剤は、いずれも紫外線に よって分解し、ルイス酸を放出し、このルイス 酸がエポキシ基を重合する。

カチオン性光重合開始刻のうち、芳香族ジアソニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、芳香族セレニウム塩のカチオン部分は、

フェノールA型、ビスフェノールF型、ノボラック型等のエポキシ樹脂を組合せて使用したり、樹脂の洗浄や分子蒸留によって得られる低加水分解性塩素グレードを用いるのが好ましい。 そのようにすれば、樹脂組成物から水抽出される塩素イオン量を100ppm以下とすることができる。

なお、市販のエポキシ樹脂としては、例えば、大日本インキ化学工業的の8405、8505、850A、850P、EXA-850CR,EXA-850CRP、830P、EXA-830LVP、EXA-830CRP、N-730A、N-738A等、住友化学工業的のELA-070、ESCN-100T等、ダウケミカル社のQUATREX 1010、1410、2010、2410、3410、TACTIX 556等、旭電化工業的のKRM-2200、KRM-2206、KRM-2410等があげられる。

本発明に用いるカチオン性光重合開始剤とは、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルフォニウム塩、芳香族セレニウム塩、メタロセン化合物等のカチオン性化合

等であり、対応するアニオンは、SbFa⁻、 AsFa⁻、PFa⁻、BFa⁻、等である。

芳香族 ジアゾニウム 塩、 芳香族 ヨードニウム 塩、 芳香族 スルフォニ ウム 塩、 芳香族 セレニ ウム 塩、 カークロロベン はい シアゾニウム・ヘキサフロロフォスフェート 、 アーメトキシベンゼンジアゾニカム・ヘキサフロロフォスフェート 、 フェート 、 フェース ルフォニ ウム・ヘキ サフロ ロフォス

て変わり、硬化速度は、主にアニオンの種類と 硬化するエポキシ樹脂の種類によって変わ るので、用途により適当なものを選択すれば よい。

本発明の光硬化性樹脂組成物において、カチオン性光重合開始剤含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対して0.1~10重量部に対して0.1~10重量部で性がる。 0.1重量部未満であると、光反応性が近くなり、一方、約10重量部で重量部に対しての効果が飽和するので、10重量部組としての効果が飽和するので、10重量の対象のではないが増加するので、かり、水油であるアルカリイオンやフッ素イオンが増加するので好ましくない。

本発明の光硬化性樹脂組成物は、上記の成分を含有するが、この他、 2 - クロロチオキサントン、 2 . 4 - ジイソブロビルチオキサントン、ペンソフェノン等の光増感助剤、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、 2 - ジメチルア

フェート等があげられる。

また、カチオン性光重合開始剤の市販品としては、芳香族ジアゾニウム塩のULTRASET(旭電化社製)、AMERICURE (アメリカンキャン社製)等、芳香族ヨードニウム塩のUVI
シリーズ(GE社製)、FCシリーズ(3 M社製)等、芳香族スルフォニウム塩のOPTOMER
SP-150、SP-170(旭電化社製)、UVIシリーズ(GE社製)、FCシリーズ(GE社製)、UVEシリーズ(GE社製)、FCシリーズはおびFXシリーズ(3 M社製)等、メタロセン化合物のIRUGACURE 261(C1BA-GE1GY 社製)等があげられる。

なお、カチオン性光重合開始剤には、ナトリウム、カリウムなどのアルカリイオンが含まれているので、これらを除去したものを用いることが好ましい。 そのようにすれば、樹脂組成物から水抽出されるアルカリイオン量を 4 イア P m 以下とすることができる。

これらのカチオン性光重合開始剤の分解に有効な波長は、主にカチオンの化学構造に依存し

ミノエタノール、トリフェニルフォスフィン、 βーチオジグリコール等の光増感促進剤、さら には、充塡剤、増粘剤、可塑剤、安定剤、粘着 性付与剤等を含有させることは差し支えない。 また、必要に応じ、少量の溶剤を含有さ せてもよい。 ただし、該樹脂組成物から水抽 出されるアルカリイオン量は4 p p m 以下、塩 素イオン量は100 p p m 以下となるようにす

本発明の樹脂組成物は、その含有成分を提 排、混合することで得られる。 そして、暗所 に保存する。

本発明の樹脂組成物の硬化は、水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライドランプ、太陽光等を紫外線照射源として用い、150~450nmの紫外線を含む強度1~100mW/cm²の光線を、空気中もしくは不活性ガス雰囲気中で照射すればよい。 空気中で照射する場合は、照射源としては高圧水銀灯が好ましい。

本発明の樹脂組成物は、種々の材質に対して接着剤またはコーティング剤等として使用しうるが、無機質、特にガラスに対して親和性が高く、レンズやブリズム等のガラス製品の接着やコーティング、およびガラス基板と半導体素子との接着等に有用である。

本発明の樹脂組成物の好適な用途のひとつは、光センサーの保護用および/または光センサーと透明保護材との接着用であるが、光センサーが密着型イメージセンサーである場合に特に有用である。

第1図に示す密着イメージセンサー10は、 送光性絶縁基板(ガラス基板3)上に達造方向に沿って複数の照明窓4を開けた透透光層5 と、地光層5上で上記各照30近紀記4の近常にそれた光電変換素子6と、上電影光度に表示向に対向してで発来子6とで主き立方向に対向してで増加また。透明保護材(保護ガラス基板3)裏面から上記

図に示した。

(試験方法)

①水抽出イオン量の測定

樹脂組成物 0 . 5 g を テフロン容器にとり、 超純水 1 0 m 2 を入れ、 1 6 0 ℃、 5 時間の水 抽出を行なった。 抽出水 を イオンクロマトグ ラフィーで分析し、ナトリ ウムイオン、 カリウムイオンおよび塩素イオンについて定量し、 樹脂組成物 重量に対する割合(単位: ppm)に 換算した。

②腐食発生率の測定

石英基板上にアルミニウム/クロム電極を形成後、保護膜であるSiNO、SiNを付着させ、それの上に、樹脂組成物を5~7μm厚で塗工した。 その上に、薄板ガラスを置き、次に高圧水銀ランブを用い、18mw/cm²の紫外線強度で紫外線を照射し、樹脂組成物を硬化させた。 この後、150℃、30分間の後硬化を行ない、試料を得た。

これらの試料を2気圧、飽和水蒸気下、

照明窓4に光源(キセノンランブ!)からの光を入射し、上記透明保護材(保護ガラス9)上に置いた原稿111からの反射光を光電変換素子6で読み取る。 上記密着イメージセンサー10において、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて光センサー13と透明保護材(保護ガラス9)とを接着し、該樹脂組成物の硬化物からなる透明保護層Bを形成する。 なお、2はベース、12はローラである。

こうするごとで、高信額性の密着イメージ センサー10とすることができる。

<実施例>

本発明を、実施例に基づき具体的に説明する。

表1に組成を示す光硬化性樹脂組成物を用意した。 これらについて、下記の方法で、水油出イオン量の測定、腐食発生率の測定、電蝕発生率の測定、接着力の測定、光硬化速度の測定を行なった。 結果は表1、第2図および第3

121℃、24時間の条件でブレッシャークッカー試験に供し、発生した腐女点を数え、単位面積当りの腐女数で示した。

③ 電 蝕 発 生 率 の 測 定

前記隔女発生率の測定と同様の条件で試料を作製した。

これらの試料を、温度 8 5 ℃、 湿度 8 5 %、 駆動電圧 1 0 ± 5 V、 駆動周波数 1 M H z の条件で高温高湿駆動試験に供し、所定時間通電した試料について、発生した腐食点を数え、デバイス当りの腐食数で示した。

④ 接着力の測定

パイレックスガラス上に、樹脂組成物を厚さ 10μmとなるように塗工し、ここに、高圧水 銀ランプを用い、18mW/cm²の紫外線強 度で10分間の紫外線照射を行ない、樹脂組成 物を硬化させた。 この後、150℃、30分 間の後硬化を行ない、試料を得た。

この試料を、85℃の水中に24時間没漬した後に、接着力を測定した。 具体的には、こ

れらの試料を用い、 1 mm/分の速度で圧縮試験を行ない、剝離時の力を求めた。

⑤ 光硬化速度の測定

樹脂組成物 1 mgをアルミ板上に塗布し、これに、150~450nmの紫外線を30mW/cm² 照射した。 そして、紫外線照射時の樹脂組成物の発熱をPDC(セイコー電子工業機製、Photodifferencial Calory Meter)で御定し、照射開始から発熱がピークに達するまでの時間を測定した。

ŧ			

		3/2	1		*	
		夷筋例 1	実施例2	夹施例3	实施例 4	比較例1
配合組成(瓜量部)	KRM-2410 17	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3
	KRM - 2510 2)	3 3	3 3	3 3	3 3	3 3
	KRM-2206 37	3 4	3 4	3 4	. 34	3 4
	A - 1 8 7	5	5	5	5	5
	S P - 1 7 0 - A 51	0.5	1.0	4.0	10.0	
	SP-170-B 61	_	_	-	- `	4.0
試驗結果	水抽出 ナトリウムイオン イオン カリウムイオン (ppB) 塩素イオン	1 > 1 > 9 0	1 > 1 > 8 9	1 > 1 > 3 4	1 . 0 1 . 2 3 8	2 . 4 2 . 1 9 6
	庭食発生率(個/四里2)			138		166
	接着强度(kg/cm²)			100		8 0
	PDCピーク時間(分)	1.60	0.62	0.41	0.40	0.40

- 1) ピスフェノールA型エポキシ樹脂、旭電化工業蝌製、エポキシ当量180~200
- 3) 脂環式エポキシ樹脂、旭電化工業餅製、エポキシ当量70~74
- 4) シランカップリング剤、
 - γ-グリシドキシブロビルトリメトキシシラン、日本ユニカー餅製
- 5) カチオン性光重合開始剤、旭電化工業財製、

$$\begin{array}{c}
R \\
R
\end{array}$$
S \cdot - S - \sigma - S - \sigma - S \cdot \frac{R}{R} \cdot 2 S b F 6^-

精製グレード、ナトリウムイオン 1ppm、カリウムイオン 2ppm(燃焼法による)

6) 5)と同様のカチオン性光重合開始剤、一般グレード、ナトリウムイオン 45 ppm、 カリウムイオン 40 ppm(燃焼法による) 表1 および第2 図から明らかなように、実施例は、水抽出されるアルカリイオン量および塩素イオン量が少ないので、水抽出されるアルカリイオン量が多い比較例1 に比べ、ブレッシャークッカー試験における腐食の発生が少なく、また、高温高湿駆動試験における電蝕発生率は大きく改善されている。

また、表 1 および第 3 図に示したが、樹脂組成物の光硬化性の一尺度である P D C ビーク時間と、光硬化性樹脂組成物の硬化後の接着強度は、実施例と比較例でほぼ同じレベルである。

なお、第3図より、光風合開始剤含有量は1 重量部以上が好適である。

く発明の効果>

本発明により、その樹脂硬化物から水抽出されるアルカリイオンや塩素イオンの量の少ない 光硬化性樹脂組成物が提供される。

また、本発明により、光センサーの保護用および/または光センサーと透明保護材との投

若用に好適な光硬化性樹脂組成物が提供される。

本発明の光硬化性樹脂組成物では、その硬化物からのアルカリイオンや塩素イオンの水油出が少ないために、その硬化物と接する金属に腐食を発生させ難い。 従って、本発明の光硬化性樹脂組成物を用いて製造されたイメージセンサー等の電子材料は、信頼性の高いものとなる。

4. 図面の筒単な説明

第 1 図は、 密着イメージセンサーを 示す 部分 断面図である。

第2図は、高温高湿駆動試験における通電時間と電蝕発生率との関係を示すグラフである。

第3図は、カチオン性光重合開始創含有量とPDCピーク時間との関係を示すグラフである。

符号の説明

- 1 … キセノンランプ、
- 2 … ベース、
- 3 … ガラス 基 板 、
- 4 … 照明窓、
- 5 … 遮光層、
- 6 … 光電変換素子、
- 7 … 電板、
- 8 … 透明保護層、
- 9 … 保護ガラス、
- 10…密着イメージセンサー、
- 1 1 … 原稿、
- 12 ... ローラ、
- 13…光センサー

FIG. 1



